



DEUTSCHES
PATENTAMT

21 Aktenzeichen: P 39 12 650.1
22 Anmeldetag: 18. 4. 89
43 Offenlegungstag: 25. 10. 90

DE 39 12 650 A1

71 Anmelder:
Uhde GmbH, 4600 Dortmund, DE

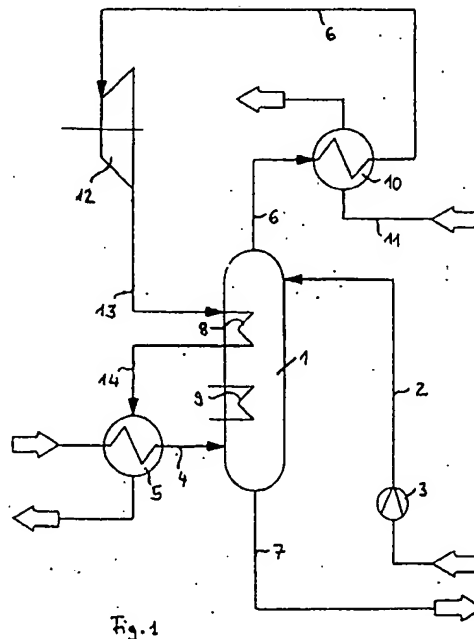
74 Vertreter:
Meinke, J., Dipl.-Ing.; Dabringhaus, W., Dipl.-Ing.,
Pat.-Anwälte, 4600 Dortmund

72 Erfinder:
Wiegand, Karl-Wilhelm, Dr.-Ing.; Thiemann,
Michael, Dr.-Ing.; Scheibler, Erich, Dipl.-Ing., 4600
Dortmund, DE

54 Verfahren zur Entspannung von Restgas aus einer Druckabsorptionskolonne im HNO_3 -Prozeß

Mit einem Verfahren zur Entspannung von Restgas aus einer Druckabsorptionskolonne im HNO_3 -Prozeß, bei dem das Restgas zunächst erwärmt und anschließend in einer Restgasturbine mechanische Energie erzeugend entspannt wird, soll eine Lösung geschaffen werden, mit welcher das Restgas neben der Erzeugung mechanischer Energie durch Entspannung bei geringerem Aufwand an zuzuführender thermischer Energie im Prozeß noch weiter nutzbar gemacht werden kann.

Dies wird dadurch erreicht, daß das Restgas zur Erzeugung von Kälteenergie nur auf etwa 100-150°C erwärmt und anschließend unter entsprechender Abkühlung auf eine Temperatur unterhalb des minimalen Temperaturniveaus in der Absorptionskolonne entspannt wird und daß das abgekühlte Restgas dann als Kühlmittel zur Kühlung der Absorptionskolonne und/oder zur Kühlung der in die Kolonne eingeleiteten Ströme eingesetzt wird.



DE 39 12 650 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entspannung von Restgas aus einer Druckabsorptionskolonne im HNO_3 -Prozeß, bei dem das Restgas zunächst erwärmt und anschließend in einer Restgasturbine mechanische Energie erzeugend entspannt wird.

Bei bekannten Verfahren zur Herstellung von Salpetersäure erfolgt die Absorption der durch Oxidation von NH_3 erzeugten NO_x -Gase mit Wasser zu Salpetersäure aus reaktionstechnischen Gründen bei niedrigen Temperaturen und hohem Druck. Da die vorangehende Oxidation bei wesentlich höheren Temperaturen stattfindet, ist es notwendig, den NO_x -Gasstrom vor der Absorption abzukühlen. Außerdem muß das NO_x -Gas entsprechend komprimiert werden.

Um wenigstens einen Teil der Kompressionsarbeit zurückzugewinnen, wird das aus der Absorptionskolonne austretende Restgas mechanische Energie erzeugend in einer Restgasturbine entspannt. Dazu wird das Restgas vor der Entspannung mittels Prozeßwärme auf $350-450^\circ\text{C}$ bei einer Hochdruckabsorption erwärmt und kühlt sich bei der Entspannung auf $50-150^\circ\text{C}$ ab. Die entspannten Restgase werden dann ggf. nach weiterer Abkühlung in einem Restgaswärmeaustauscher an die Umgebung abgegeben. Nachteilig bei den bekannten Verfahren ist somit, daß die Restgase lediglich zur Erzeugung mechanischer Energie in einer Restgasturbine eingesetzt werden, wozu entsprechend dem offenen Gasturbinenprozeß thermische Energie eingesetzt wird.

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung einer Lösung, mit welcher das Restgas neben der Erzeugung mechanischer Energie durch Entspannung bei geringerem Aufwand an zuzuführender thermischer Energie im Prozeß noch weiter nutzbar gemacht werden kann.

Diese Aufgabe wird mit einem Verfahren der eingangs bezeichneten Art erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das Restgas zur Erzeugung von Kälteenergie nur auf etwa $100-150^\circ\text{C}$ erwärmt und anschließend unter entsprechender Abkühlung auf eine Temperatur unterhalb des minimalen Temperaturniveaus in der Absorptionskolonne entspannt wird und daß das abgekühlte Restgas dann als Kühlmittel zur Kühlung der Absorptionskolonne und/oder zur Kühlung der in die Kolonne eingeleiteten Ströme eingesetzt wird.

Mit diesem Verfahren kann das Restgas neben der Erzeugung mechanischer Energie bei wesentlich geringerem Aufwand an thermischer Energie auch als Kühlmittel zur Kühlung der Absorptionskolonne, zur Kühlung des in die Kolonne eingeleiteten NO_x -Gasstroms und/oder zur Kühlung des aufzugebenden Prozeßwassers bzw. Säurekondensats aus dem der Absorption vorgeschalteten Gaskühler eingesetzt werden, wodurch der Aufwand an zusätzlichem Kühlmittel entsprechend verringert werden kann. Die durch den geringeren Wärmeenergiebedarf bei der Aufheizung der Restgase vor der Entspannung eingesparte Wärmeenergie kann an anderer Stelle im Prozeß genutzt werden, so z.B. zur Leistungssteigerung in der üblicherweise in Salpetersäureanlagen integrierten Wärmekraftmaschine. Damit wird die Leistungsminderung der Restgasturbine infolge der geringeren Aufheizung des Restgases vor der Entspannung kompensiert.

In vorteilhafter Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, daß das Restgas bei der Entspannung auf eine geringfügig über dem Gefrierpunkt von Wasser liegende Temperatur abgekühlt und dann zunächst durch die Absorptionskolonne und anschließend durch einen

NO_x -Gaskühler geleitet wird. Diese Verfahrensführung ist besonders einfach, da gegenüber bekannten Verfahren keine zusätzlichen Aggregate notwendig sind. Das Restgas kann nach dem Austritt aus der Restgasturbine direkt als Kühlmittel in die Absorptionskolonne und anschließend in den Gaskühler geleitet werden. Ein mögliches Einfrieren des mit Wasser gesättigten Restgases wird aufgrund der Temperaturführung vermieden.

Um eine weitere Abkühlung des Restgases und damit eine geringere Aufheizung desselben nach Austritt aus der Absorptionskolonne zu ermöglichen, sieht die Erfindung vorteilhaft vor, daß das Restgas vor der Entspannung mit einem tiefgefrierenden Waschmittel ausgewaschen und/oder getrocknet wird. Auf diese Weise ist in Abhängigkeit von den jeweiligen Druckverhältnissen nur eine noch geringere Aufheizung der Restgase vor der Entspannung notwendig, um das Restgas bei der Entspannung entsprechend tiefer abzukühlen, wodurch die Auswaschung und Trocknung noch verbessert wird. Dabei soll sich im Waschmittel einerseits das Wasser vollständig lösen, andererseits soll der Gefrierpunkt des Waschmittels sehr tief liegen, damit die abgehenden Waschmitteldämpfe nicht in der Restgasturbine sublimieren. Zu diesem Zweck bieten sich besonders Glykole (Frostschutzmittel) an.

Bei dieser Temperaturführung ist es besonders günstig, wenn das Restgas bei der Entspannung unter den Gefrierpunkt von Wasser abgekühlt und dann zunächst durch einen NO_x -Gaskühler und anschließend durch die Absorptionskolonne geleitet wird. Das entsprechend abgekühlte Restgas kühlt dann zunächst das von der vorgeschalteten Oxidation zugeführte NO_x -Gas ab, wodurch es selbst entsprechend derart erwärmt wird, daß bei der Einleitung in die Absorptionskolonne dann ein Einfrieren der Wasserbestandteile in der Kolonne vermieden wird.

Alternativ kann auch vorgesehen sein, daß das Restgas bei der Entspannung unter den Gefrierpunkt von Wasser abgekühlt und dann zunächst durch die Absorptionskolonne, in die am Kopf Gaskühlerkondensat eingeleitet wird, und anschließend durch den NO_x -Gaskühler geführt wird. Ein Einfrieren der Absorptionskolonne wird dabei durch die Aufgabe von Gaskühlerkondensat vermieden, wodurch durch Vermischung mit dem Prozeßwasser eine Absenkung des Gefrierpunktes erreicht wird. Diese Verfahrensführung ist besonders für Absorptionsvorgänge mit niedrigem Absorptionsgrad günstig.

Weiterhin ist vorteilhaft auch vorgesehen, daß das Restgas bei der Entspannung unter den Gefrierpunkt von Wasser abgekühlt und dann zur Kühlung des Prozeßwassers und/oder des Gaskühlerkondensats eingesetzt wird. Dabei ist natürlich gewährleistet, daß das Prozeßwasser vor dem Eintritt in die Absorptionskolonne nicht einfrieren kann.

Die Erfindung ist nachstehend anhand der Zeichnung beispielsweise näher erläutert. Diese zeigt in

Fig. 1 eine erste Verfahrensvariante in einem vereinfachten Schaltbild und

Fig. 2 eine zweite Verfahrensvariante ebenfalls in einem Schaltbild.

Von einer Salpetersäure-Anlage ist in der Zeichnung nur der Absorptionsteil dargestellt. Dieser weist eine Druckabsorptionskolonne 1 auf, an die eine Prozeßwasserleitung 2 mit Pumpe 3, eine NO_x -Gaszuführungsleitung 4 mit NO_x -Gaskühler 5, eine Restgasabführungsleitung 6 sowie eine Produktaustrittsleitung 7 angeschlossen sind. Zusätzlich sind an der Absorptionskolonne

ne 1 zwei Kühlungssysteme 8, 9 angeordnet.

Die Restgasabführungsleitung 6 ist durch einen Restgaswärmeaustauscher 10 geführt, der durch eine entsprechende Leitung 11 mit einem Heizmedium beaufschlagt wird, das vorteilhaft an anderer Stelle des Prozesses entnommen werden kann. Die Restgasabführungsleitung 6 mündet dann in eine Restgasturbine 12, an die am Austritt eine Restgasleitung 13 angeschlossen ist, welche in das Kühlungssystem 8 an der Absorptionskolonne 1 geführt ist. Am Austritt dieses Kühlungssystems 8 ist eine weitere Restgasleitung 14 angeordnet, die zum NO_x -Gaskühler 5 geführt ist.

Das Restgas tritt beispielsweise bei einem Druck von 10 bar und einer Temperatur von 15°C durch die Restgasabführungsleitung 6 aus der Absorptionskolonne 1 aus. Im Restgaswärmeaustauscher 10 wird der Restgasstrom auf etwa 150°C erwärmt, um dann anschließend in der Restgasturbine etwa auf Umgebungsdruck entspannt zu werden, wodurch gleichzeitig eine Abkühlung des Restgases auf etwa 5°C stattfindet.

Dieses abgekühlte und entspannte Restgas wird dann durch die Restgasleitung 13 als Kühlmedium in das Kühlungssystem 8 geleitet und dient dort zur Kühlung der Absorptionskolonne 1. Das Restgas wärmt sich dabei auf eine Temperatur von 15°C auf und strömt durch die Restgasleitung 14 in den NO_x -Gaskühler 5, in welchem es die zur Absorptionskolonne 1 geführten NO_x -Gase abkühlt. Am Austritt des NO_x -Gaskühlers 5 weist das Restgas dann etwa eine Temperatur von 50°C auf und wird entsprechend an die Umgebung abgegeben.

Bei dieser Prozeßführung ist somit nur eine geringe Aufheizung des Restgases im Restgaswärmetauscher 10 auf eine Temperatur von etwa 150°C notwendig. Neben der Erzeugung mechanischer Energie in der Restgasturbine 12 kann das Restgas dann noch zusätzlich als Kühlmittel zur Kühlung der Absorptionskolonne 1 und im NO_x -Gaskühler 5 zur Kühlung des NO_x -Gases eingesetzt werden.

Fig. 2 zeigt eine andere Ausführungsform der Erfindung. Dabei sind die gleichen Bezugszeichen wie in Fig. 1 verwandt worden, insoweit gleiche Anlagenteile bezeichnet sind.

Gegenüber der Ausführungsform nach Fig. 1 ist die Restgasabführungsleitung 6 durch eine Kolonne 15 zur Wasserauswaschung geführt. Diese Kolonne 15 weist eine Austrittsleitung 16 mit Wärmeaustauscher 17 auf und mündet in einen Wasser-Stripper 18 mit Seheizung 19. Von diesem Stripper 18 ist eine Wasseraustrittsleitung 20 mit Wärmeaustauscher 21 weggeführt, die in die Prozeßwasserleitung 2 mündet. Weiterhin ist am Stripper 18 eine Waschmittelleitung 22 mit Pumpe 23 angeordnet, die in die Kolonne 15 mündet.

Die Restgasleitung 13 von der Restgasturbine 12 ist durch den NO_x -Gaskühler 5 geführt, die Restgasleitung 14 führt durch das Kühlungssystem 8 an der Absorptionskolonne 1 in die Umgebung.

Das Restgas tritt beispielsweise bei einem Druck von 10 bar und einer Temperatur von 10°C aus der Absorptionskolonne 1 durch die Restgasleitung 6 aus. In der Kolonne 15 werden die Wasserbestandteile mit einem Waschmittel ausgewaschen. Dazu wird das Waschmittel kontinuierlich im Gegenstrom durch die Kolonne 15 gefördert und nach der Auswaschung des Restgases in der Kolonne über die Austrittsleitung 16 in den Wasser-Stripper 18 geführt, wo eine Trennung in Waschmittel und Wasser erfolgt. Das abgespaltene Wasser wird jeweils über die Wasseraustrittsleitung 20 in die Prozeßwasserleitung 2 geleitet und von dort in die Absorp-

tionskolonne 1 rückgeführt, während das Waschmittel jeweils über die Waschmittelleitung 22 in die Kolonne 15 geführt wird.

Das Restgas ist somit nach dem Austritt aus der Kolonne entsprechend mit Waschmittel ausgewaschen, anstelle dieser Auswaschung könnte selbstverständlich auch eine Trocknung od. dgl. vorgesehen sein. Das Restgas tritt dann nach einer Aufheizung im Restgaswärmeaustauscher 10 mit einer Temperatur von z.B. etwa 120°C in die Restgasturbine 12 ein und wird dort unter Abkühlung auf etwa -20°C auf einen geringen Überdruck entspannt. Im NO_x -Gaskühler 5 wird das Restgas bei gleichzeitiger Abkühlung der NO_x -Gase auf etwa 5°C erwärmt und strömt dann unter weiterer Aufheizung durch das Kühlungssystem 8 der Absorptionskolonne 1, um dann an die Umgebung abgegeben zu werden. Dabei ist durch die Aufheizung des Restgases im NO_x -Gaskühler 5 gewährleistet, daß es in der Absorptionskolonne 1 nicht zu einer Eisbildung kommt.

Natürlich ist die Erfindung nicht auf die in der Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispiele beschränkt. Weitere Ausgestaltungen der Erfindung sind möglich, ohne den Grundgedanken zu verlassen. So können die beschriebenen Verfahren selbstverständlich auch bei anderen Temperaturen und Drücken durchgeführt werden u. dgl. mehr.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entspannung von Restgas aus einer Druckabsorptionskolonne im HNO_3 -Prozeß, bei dem das Restgas zunächst erwärmt und anschließend in einer Restgasturbine mechanische Energie erzeugend entspannt wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Restgas zur Erzeugung von Kälteenergie nur auf etwa $100-150^\circ\text{C}$ erwärmt und anschließend unter entsprechender Abkühlung auf eine Temperatur unterhalb des minimalen Temperaturniveaus in der Absorptionskolonne entspannt wird und daß das abgekühlte Restgas dann als Kühlmittel zur Kühlung der Absorptionskolonne und/oder zur Kühlung der in die Kolonne eingeleiteten Ströme eingesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Restgas bei der Entspannung auf eine geringfügig über dem Gefrierpunkt von Wasser liegende Temperatur abgekühlt und dann zunächst durch die Absorptionskolonne und anschließend durch einen NO_x -Gaskühler geleitet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Restgas vor der Entspannung mit einem tiefgefrierendem Waschmittel ausgewaschen wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Restgas vor der Entspannung getrocknet wird.
5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Restgas bei der Entspannung unter den Gefrierpunkt von Wasser abgekühlt und dann zunächst durch einen NO_x -Gaskühler und anschließend durch die Absorptionskolonne geleitet wird.
6. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Restgas bei der Entspannung unter den Gefrierpunkt von Wasser abgekühlt und dann zunächst durch die Absorptionskolonne, in die am Kopf Gaskühlerkondensat geleitet wird, und anschließend durch den NO_x -Gaskühler ge-

führt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Restgas bei der Entspannung unter den Gefrierpunkt von Wasser abgekühlt und dann zur Kühlung des Prozeßwassers und/oder des Gaskühlerkondensats eingesetzt wird. 5

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

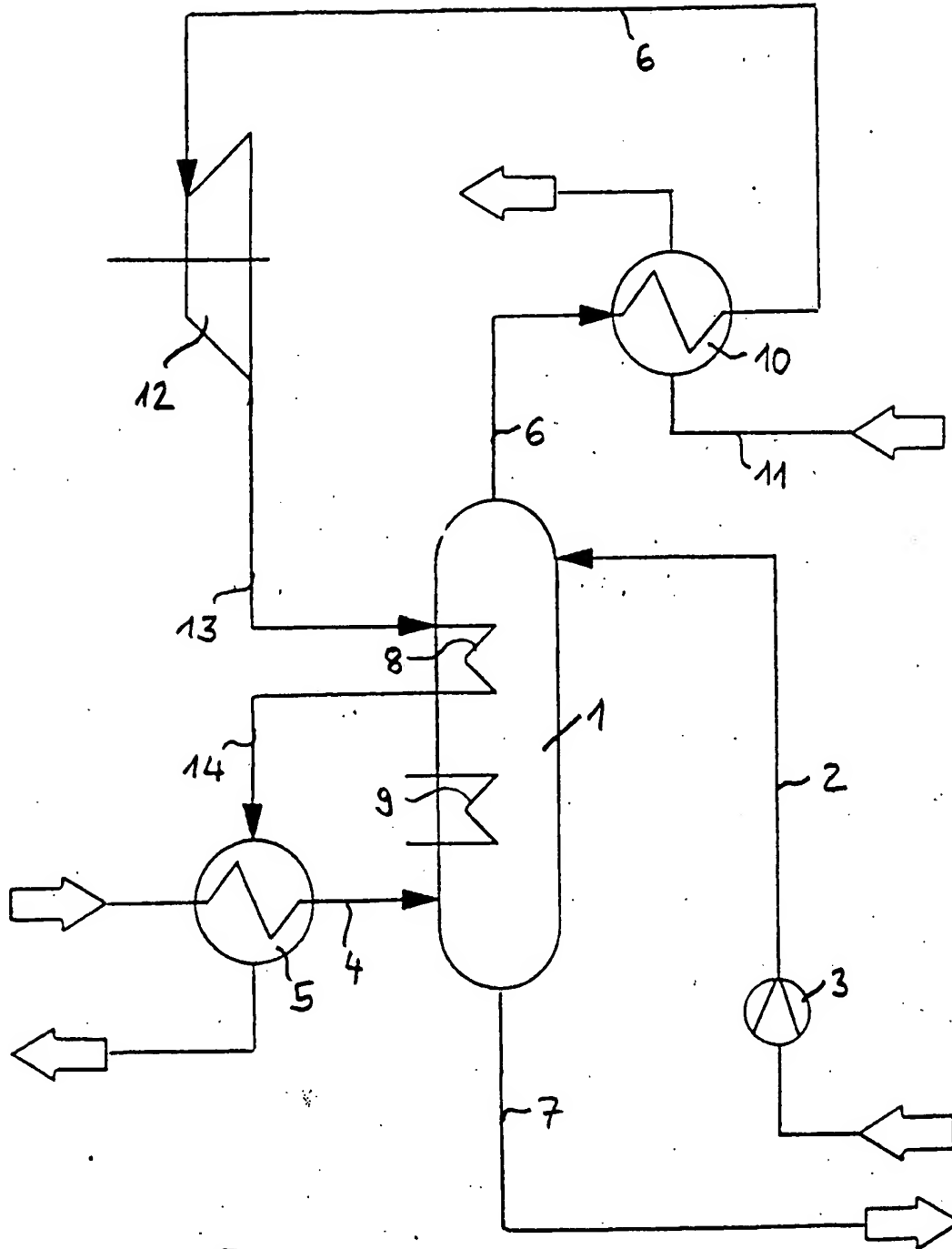


Fig. 1

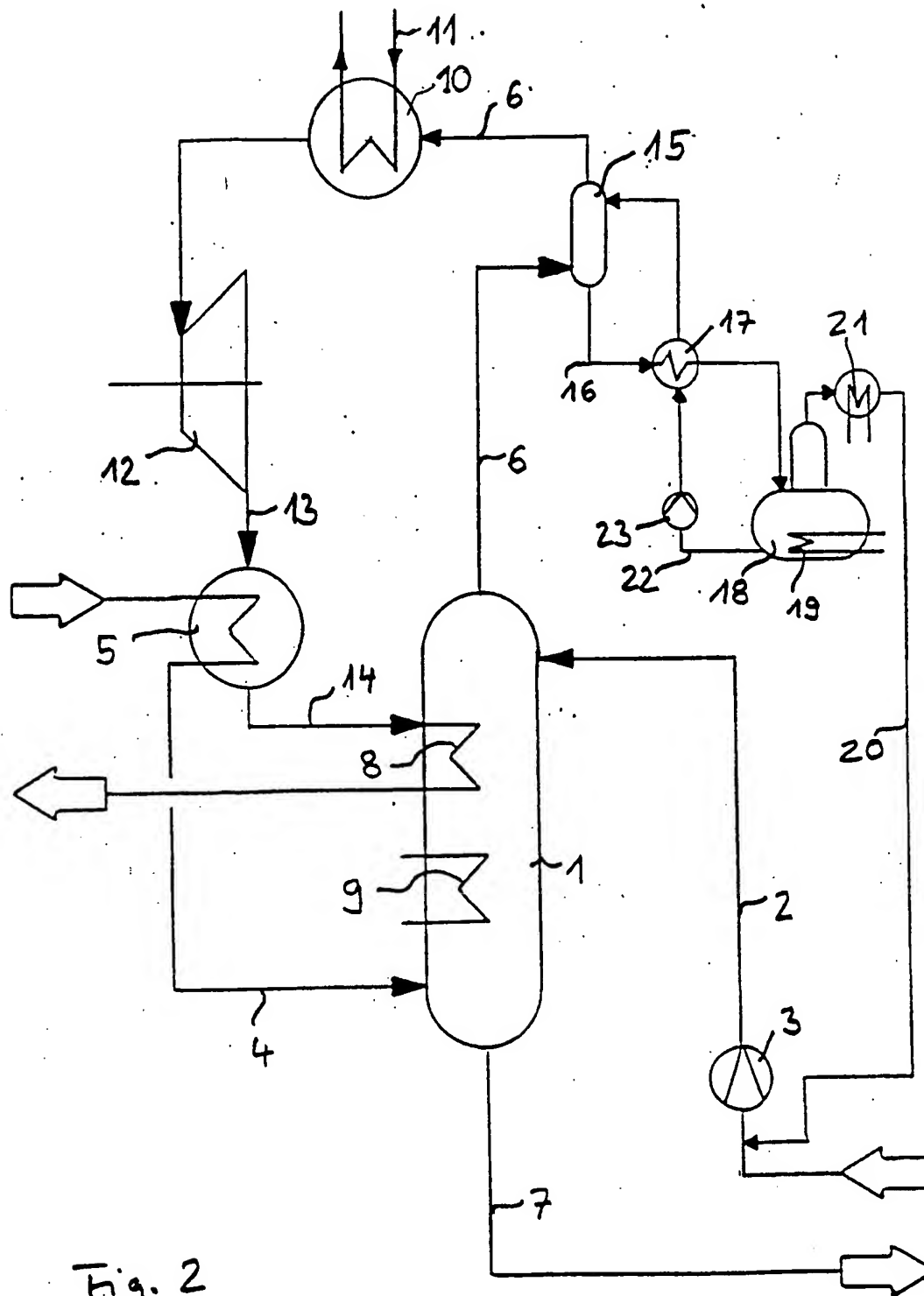


Fig. 2